

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4653755号
(P4653755)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)C08F 4/654
C08F 10/00 510

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-537108 (P2006-537108)
 (86) (22) 出願日 平成16年10月13日 (2004.10.13)
 (65) 公表番号 特表2007-510019 (P2007-510019A)
 (43) 公表日 平成19年4月19日 (2007.4.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2004/011487
 (87) 國際公開番号 WO2005/047351
 (87) 國際公開日 平成17年5月26日 (2005.5.26)
 審査請求日 平成18年10月6日 (2006.10.6)
 (31) 優先権主張番号 03103995.1
 (32) 優先日 平成15年10月28日 (2003.10.28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/515,914
 (32) 優先日 平成15年10月29日 (2003.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506126071
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
 チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミテ
 タ
 イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
 ・ペルゴレシ 25
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

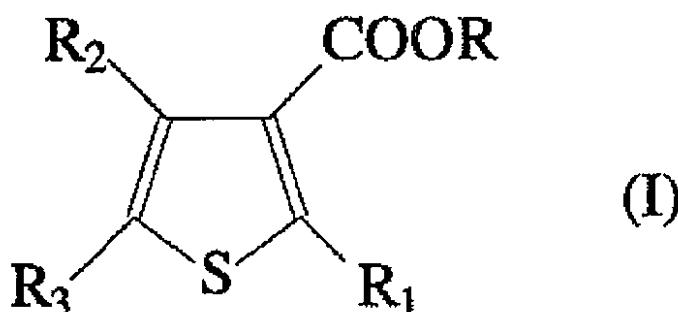
(54) 【発明の名称】オレフィンの重合用成分および触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mg、Ti、ハロゲン、および式(I):

【化1】



[式中、Rは4~10の炭素原子を有する1級の分枝状アルキル基であり、R1、R2およびR3は同一または異なって、水素、ハロゲン、R4、OR4、COOR4、SR4、NR24およびPR24(式中、R4は任意に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有する、線状または分枝状の、C1~C20アルキル、C2~C20アルケニル、C3~C20シクロアルキル基である)であり、かつ2またはそれ以上の前記R1~R3基は結合し

10

20

て環を形成することもでき、但し R_1 および R_2 の少なくとも 1 つが $COOR^4$ であり、
 R_2 が COO - イソオクチルで R がイソオクチルのとき、 R_1 および / または R_3 は水素
 と異なる]

のチオフェン誘導体から選択される電子供与体とを含むオレフィンの重合用固体触媒成分
 。

【請求項 2】

前記 R が、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2-エチルブチル基、または2-エチルヘキシル基である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 3】

前記 R_1 、 R_2 および R_3 は、同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^4 、または $COOR^4$ (式中、 R^4 は線状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である) である、請求項1または2に記載の触媒成分。

【請求項 4】

前記 R_2 が、 $COOR^4$ 基である請求項1～3のいずれかに記載の触媒成分。

【請求項 5】

前記 R_1 が、 $COOR^4$ 基である請求項1～3のいずれかに記載の触媒成分。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1つに記載の固体触媒成分、

アルキルアルミニウム化合物、任意に

1つまたはそれ以上の電子供与化合物(外部供与体)

の間での反応生成物を含むオレフィンの重合用触媒。

20

【請求項 7】

請求項6に記載の触媒の存在下で行われるオレフィンの(共)重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンの重合用触媒成分、それから得られる触媒、およびオレフィンの重合における前記触媒の使用に関する。特に、本発明は、オレフィンの立体特異重合に好適な、 Ti 、 Mg 、ハロゲンおよびチオフェンジカルボキシレート誘導体から選択される電子供与化合物を含む触媒成分に関する。前記触媒成分は、オレフィン、特にプロピレンの重合に用いられるとき、高収率で、かつ高いキシレン不溶性によって示される高いアイソタクチック指数を有するポリマーを与え得る。

30

【背景技術】

【0002】

オレフィン重合触媒の製造用電子供与化合物としての、いくつかのチオフェンジカルボキシレート誘導体の使用が当該技術で知られている。米国特許第4,525,555号は、例えば、触媒製造に使用し得る電子供与化合物の中に、ジ-メチルチオフェン-2,3-ジカルボキシレートおよびジ-エチルチオフェン-2,3-ジカルボキシレートを挙げている。しかしながら、これらの使用は、例証されていない。米国特許第4,725,656号は、少なくとも電子供与体が使用される Mg 、 Ti およびハロゲンを含む触媒の製造を記載している。その電子供与体は、環状モノまたはポリエステル化合物のいくつかの種類の中から選択することができ、それの中でも、ジ- n -ブチルチオフェン-2,3-ジカルボキシレートおよびジ-イソオクチルチオフェン-3,4-ジカルボキシレートが例証はされていないが記載されている。

40

【0003】

立体規則性のポリマーを高収率で与え得るオレフィンの重合用触媒の開発の計画において、出願人は、内部供与体として上記化合物を含む触媒成分を用いて重合試験を行った。実施例の項に示すように、その触媒は、不十分な活性/立体特異性バランスを与えた。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

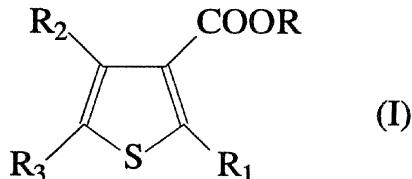
50

〔 0 0 0 4 〕

したがって、あるチオフェンジカルボキシレート誘導体、特に置換されたもの使用が、従来技術のチオフェン誘導体を含む触媒成分に対して活性および立体特異性の増加した触媒成分を与えることがわかったことは非常に驚くべきことである。

〔 0 0 0 5 〕

したがって、本発明の目的は、Mg、Ti、ハロゲン、および式(I)：



【 0 0 0 6 】

[式中、Rは分枝状のアルキル基であり、R₁、R₂およびR₃は同一または異なって、水素、ハロゲン、R⁴、OR⁴、COOR⁴、SR⁴、NR⁴₂およびPR⁴₂（式中、R⁴は任意に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有する、線状または分枝状の、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₃～C₂₀シクロアルキル、C₆～C₂₀アリール、C₇～C₂₀アルキルアリールまたはC₇～C₂₀アリールアルキル基である）であり、かつ2またはそれ以上の前記R₁～R₃基は結合して環を形成することもでき、但しR₁およびR₂の少なくとも1つがCOOR⁴であり、R₂がCOO-イソオクチルでRがイソオクチルのとき、R₁および/またはR₃は水素と異なる]

のチオフェン誘導体から選択される電子供与体とを含む、オレフィン $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_\text{R}$ (式中、R は水素原子または 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) の重合用固体触媒成分を提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

(0 0 0 7)

Rは、4～15の炭素原子、特に4～10の炭素原子を有する1級の分枝状アルキルが好ましい。特に、好ましい基は、イソブチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-メチル-ブチル、2-エチル-ブチルおよび2-エチル-ヘキシルである。

〔 0 0 0 8 〕

式(Ⅰ)のチオフェンジカルボキシレート誘導体の中で、1つの特に好ましい群は、3,4-ジカルボキシレートのもの、すなわちR₂がCOOR基であるものである。この場合、R₁および/またはR₃は、C₁~C₂₀アルキル基であるのが特に好ましい。特に好ましくは、R₁またはR₃が水素と異なる化合物である。

〔 0 0 0 9 〕

好ましいジカルボキシレート誘導体のもう1つの下位群は、2,3-ジカルボキシレートのもの、すなわち R_1 が COOR 基であるものである。また、この場合、 R_2 および R_3 の少なくとも1つが水素と異なるものが好ましい。さらに好ましくは、 R_2 および R_3 の1つのみ、特に R_3 が水素と異なり、特に C_{1-20} アルキル基から選択される。

[0 0 1 0]

有用なチオフェンジカルボキシレート誘導体の特定の例は、ジ-イソブチル チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-メチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2,5-ジ-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-イソプロピル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2-イソプロピル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2-クロロ-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2-ブロモ-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2,5-ジ-クロロ-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 2,5-ジ-ブロモ-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-

-イソブチル 5-クロロ-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-プロモ-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 4,5-ジ-クロロ-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 4,5-ジ-プロモ-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-エチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-プロピル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-ブチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソブチル 5-イソブチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、

【0011】

ジ-イソペンチル チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル 5-メチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル 2-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル 2,5-ジ-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル 5-イソブロピル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-イソペンチル 2-イソブロピル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、

【0012】

ジ-ネオペンチル チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル 5-メチル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル 2-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル 2,5-ジ-メチル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル 5-イソブロピル-チオフェン-2,3-ジカルボキシレート、ジ-ネオペンチル 2-イソブロピル-チオフェン-3,4-ジカルボキシレート

である。

【0013】

上記の説明のように、本発明の触媒成分は、上記の電子供与体以外に Ti、Mg およびハロゲンを含む。特に触媒成分は、少なくとも Ti - ハロゲン結合を有するチタン化合物を含み、かつ上記の電子供与化合物は、Mg ハライド上に担持されている。マグネシウムハライドは、チーグラー・ナッタ触媒用支持体として、特許文献から広く知られている活性形態の Mg Cl₂が好ましい。米国特許第 4,298,718 号および米国特許第 4,495,338 号は、チーグラー・ナッタ触媒におけるこれらの化合物の使用を最初に記載している。これらの特許から、オレフィンの重合用触媒の成分における支持体または共支持体 (co-support) として用いられる活性形態のマクネシウムジハライドは、不活性ハライドのスペクトルに現れる最強回折線の強度が減少し、かつ不活性ハライドのスペクトルに現れる最強回折線が、その最大強度がより強い線の角度に対してより低い角度に向って移動したハロ (halo) によって置き換わっている X 線スペクトルによって特徴付けられることが公知である。

【0014】

本発明の触媒成分において用いられる好ましいチタン化合物は、Ti Cl₄ および Ti Cl₃ であり；さらに、式 Ti(OR)_{n-y}X_y (式中、n はチタンの価数であり、y は 1 と n との間の数である) の Ti - ハロアルコラートも用いることができる。

【0015】

固体触媒成分の製造は、いくつかの方法により行うことができる。

これらの方法の 1 つによれば、無水状態のマグネシウムジクロリドおよびチオフェン誘導体が共に、マグネシウムジクロリドの活性化が起こる条件下で微粉碎される。そのようにして得られた生成物は、80 と 135 との間の温度で過剰の Ti Cl₄ と 1 回またはそれ以上処理することができる。この処理は、塩素イオンが消失するまで炭化水素溶剤での洗浄に引き続き行う。

【0016】

さらなる方法によれば、無水状態のマグネシウムジクロリド、チタン化合物およびチオフェン誘導体の共微粉碎によって得られた生成物が、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのようなハロゲン化炭化水素で処理される。その処理は、40

からハロゲン化炭化水素の沸点までの温度で、1～4時間の間の時間行われる。次いで、得られた生成物は、一般にヘキサンのような不活性な炭化水素溶剤で洗浄される。

【0017】

もう1つの方法によれば、マグネシウムジクロリドがよく知られた方法により予備活性化され、次いで溶液中にチオフェン誘導体を含む過剰のTiCl₄で約80～135の温度で処理される。TiCl₄での処理が繰り返され、未反応のTiCl₄を除去するために、固体がヘキサンで洗浄される。

【0018】

さらなる方法は、マグネシウムアルコラートまたはクロロアルコラート（特にクロロアルコラートは米国特許第4,220,554号により製造される）と、チオフェン誘導体とを含む過剰のTiCl₄との、溶液中、約80～120の温度での反応からなる。

10

【0019】

好ましい方法によれば、固体触媒成分は、式Ti(OR)_{n-y}X_y（式中、nはチタンの価数であり、yは1とnとの間の数である）のチタン化合物、好ましくはTiCl₄を、MgCl₂·pROH（式中、pは0.1と6、好ましくは2と3.5との間の数であり、Rは1～18の炭素原子を有する炭化水素基である）の付加物から誘導されるマグネシウムクロリドとを反応することにより製造することができる。付加物は、アルコールとマグネシウムクロリドとを、付加物と不混和性の不活性な炭化水素の存在下、攪拌条件下、付加物の融点（100～130）で操作して混合することにより、球状形態で好適に製造することができる。次いで、エマルションが素早く急冷され、その結果、球状粒子の形態で付加物の固化が起こる。

20

【0020】

この手法により製造される球状付加物の例は、米国特許第4,399,054号および米国特許第4,469,648号に記載されている。そのようにして得られた付加物は、アルコールのモル数が一般に3より低い、好ましくは0.1～2.5である付加物を得るために、Ti化合物と直接反応させることができるか、または予め温度制御された脱アルコラート化（80～130）に付すことができる。Ti化合物との反応は、冷TiCl₄中（一般に0）で付加物（脱アルコラート化された、またはそれ自体）を懸濁することにより行うことができる；その混合物は、80～130まで加熱され、この温度で0.5～2時間保持される。TiCl₄との処理は、1回またはそれ以上行うことができる。チオフェン誘導体は、TiCl₄との処理の間に添加することができる。電子供与化合物との処理は、1回またはそれ以上繰り返すことができる。

30

【0021】

球状形態の触媒成分の製造は、例えば、欧州特許出願第EP-A-395083号、第EP-A-553805号、第EP-A-553806号、第EP-A-601525号および国際公開第WO98/44001号に記載されている。

【0022】

上記の方法により得られる固体触媒成分は、一般的に20と500m²/gの間、好ましくは50と400m²/gの間の表面積（B.E.T.法による）と、0.2cm³/gより高い、好ましくは0.2と0.6cm³/gの間の全多孔度（B.E.T.法による）を示す。10,000に及ぶ半径を有する空隙に起因する多孔度（Hg法）は、一般に0.3～1.5cm³/g、好ましくは0.45～1cm³/gの範囲である。

40

【0023】

本発明の固体触媒成分のさらなる製造方法は、80～130の間の温度での、マグネシウムジアルコキシドまたはジアリールオキシドのようなマグネシウムジヒドロカルボキシルオキシド化合物の、芳香族炭化水素（トルエン、キシレンなどのよう）中のTiCl₄の溶液でのハロゲン化からなる。芳香族炭化水素溶液中のTiCl₄による処理は、1回またはそれ以上繰り返すことができ、かつチオフェン誘導体はそれらの1回またはそれ以上の処理中に添加される。

【0024】

50

これらの製造方法のいずれにおいても、所望のチオフェン誘導体は、そのまま添加できるか、または代替法として、例えば、エステル化、トランスエステル化などの公知の化学反応の手段により、望ましい電子供与化合物に変換し得る適切な前躯体を使用することにより現場で得ることができる。一般的に、チオフェン誘導体は、0.01~1、好ましくは0.05~0.5のMgCl₂に対するモル比で用いられる。

【0025】

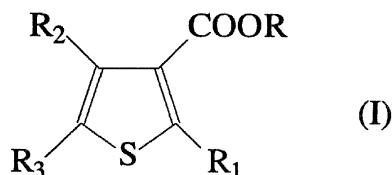
本発明による固体触媒成分は、公知の方法によりそれらを有機アルミニウム化合物と反応させることにより、オレフィンの重合用触媒に変換される。

【0026】

特に、本発明の目的は、

(a) Mg、Ti、ハロゲン、および式(I)：

【化2】



【0027】

[式中、Rは分枝状のアルキル基であり、R₁、R₂およびR₃は同一または異なって、水素、ハロゲン、R⁴、OR⁴、OCOR⁴、SR⁴、NR⁴₂およびPR⁴₂(式中、R⁴は任意に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有する、線状または分枝状の、飽和または不飽和のC₁~C₂₀アルキル、C₃~C₂₀シクロアルキル、C₆~C₂₀アリール、C₇~C₂₀アルキルアリールまたはC₇~C₂₀アリールアルキル基である)であり、かつ2またはそれ以上の前記R₁~R₃基は結合して環を形成することもでき、但しR₁およびR₂の少なくとも1つがCOOR⁴であり、R₂がCOO-イソオクチルでRがイソオクチルのとき、R₁および/またはR₃は水素と異なる]

のチオフェン誘導体から選択される電子供与体とを含む固体触媒成分、

(b) アルキルアルミニウム化合物、任意に

(c) 1つまたはそれ以上の電子供与化合物(外部供与体)

の間での反応生成物を含む、オレフィンCH₂=CHR(式中、Rは水素原子または1~12の炭素原子を有する炭化水素基である)の重合用触媒である。

【0028】

アルキル-Al化合物(b)は、好ましくは、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムおよびトリ-n-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択される。また、トリアルキルアルミニウムの、アルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハイドライド、またはAlEt₂ClおよびAl₂Et₃Cl₃のようなアルキルアルミニウムセスキクロリドとの混合物を用いることもできる。

【0029】

外部供与体(c)は、チオフェン誘導体と同じ種類であることができ、また異なることもできる。好適な外部電子供与化合物は、珪素化合物、エーテル類、エチル4-エトキシベンゾエートのようなエステル類、アミン類、複素環式化合物、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ケトン類および一般式(II)：

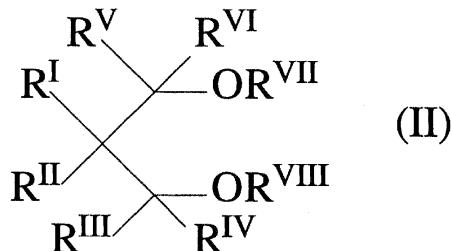
10

20

30

40

【化3】



【0030】

10

(式中、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V および R^{VI} は互いに同一または異なり、水素原子または1～18の炭素原子を有する炭化水素基であり、かつ R^{VII} および R^{VIII} は互いに同一または異なり、それらが水素でありえないということ以外は、 R^I ～ R^{VI} と同じ意味を有し；1つまたはそれ以上の R^I ～ R^{VIII} 基は環を形成するために結合することができる)

の1,3-ジエーテル類である。特に好ましくは、 R^{VII} および R^{VIII} が C_1 ～ C_4 アルキル基から選択される1,3-ジエーテル類である。

【0031】

もう1つの好ましい外部供与体の種類は、式： $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ (式中、 a および b は0～2の整数であり、 c は1～3の整数であり、かつ合計($a+b+c$)は4であり； R^5 、 R^6 および R^7 は、任意にヘテロ原子を含む、1～18の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)の珪素化合物である。

20

特に好ましくは、 a が1、 b が1、 c が2であり、 R^5 および R^6 の少なくとも1つが任意にヘテロ原子を含有する3～10の炭素原子を有する分枝状のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択され、かつ R^7 が C_1 ～ C_{10} アルキル基、特にメチルである珪素化合物である。

【0032】

このような好ましい珪素化合物の具体例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、2-エチルピペリジニル-2-t-ブチルジメトキシシランおよび1,1,1-トリフルオロプロピル-2-エチルピペリジニル-ジメトキシシランである。

30

また、 a が0、 c が3であり、 R^6 が任意にヘテロ原子を含有する分枝状のアルキルまたはシクロアルキル基であり、かつ R^7 がメチルである珪素化合物も好ましい。

このような好ましい珪素化合物の具体例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシランおよびテキシルトリメトキシシランである。

【0033】

電子供与化合物(c)は、0.1～500、好ましくは1～300、より好ましくは3～100の有機アルミニウム化合物と前記電子供与化合物(c)との間のモル比で与えられるような適切な量で用いられる。

前に示したように、オレフィン、特にプロピレンの(共)重合において用いられるとき、本発明の触媒は、高収率で、高いアイソタクチック指数(高いキシレン不溶性によって示される)を有するポリマーを与え、したがって、特性の優れたバランスを示す。これは、以下に報告する比較例からわかるように、従来技術のチオフェン化合物の内部電子供与体としての使用が収率および/またはキシレン不溶性に関して悪い結果を与えるという事実からは特に驚くべきことである。

40

【0034】

したがって、本発明のさらなる目的は、

(a) 上記の固体触媒成分；

(b) アルキルアルミニウム化合物および、任意に

(c) 1つまたはそれ以上の電子供与化合物(外部供与体)

50

の間での反応生成物を含む触媒の存在下で行われるオレフィンの(共)重合方法である。

【0035】

(共)重合される好ましいオレフィンは、2~12の炭素原子を有するアルファオレフィンである。特に、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1およびオクテン-1である。それらの中でも、エチレン、プロピレン、ブテン-1およびそれらの混合物が特に好ましい。重合工程は、公知の技術、例えば不活性な炭化水素溶媒に希釈するように用いるスラリー重合、または反応媒体として液体モノマー(例えば、プロピレン)を用いる塊状重合により行うことができる。また、1つまたはそれ以上の流動化または機械的攪拌床反応器で操作する気相での重合工程を行うこともできる。

【0036】

重合は、一般に20~120、好ましくは40~80の温度で行われる。重合が気相で行われるとき、その操作圧力は、一般に0.5と10 MPaとの間、好ましくは1と5 MPaとの間である。塊状重合における操作圧力は、一般に1と6 MPaとの間、好ましくは1.5と4 MPaとの間である。水素または連鎖移動剤として作用し得る他の化合物は、ポリマーの分子量を制御するために用いることができる。

【0037】

次の実施例は、本発明をより説明するために非限定的に与えられる。

特徴付け

チオフェン誘導体の製造

チオフェンジカルボキシレート誘導体は、次に説明する手法により製造することができる。

【0038】

ジ-イソブチル チオフェン-3,4-ジカルボキシレート

58.2 mLの2-メチル-1-プロパノール中で機械的に攪拌された5.00 gのチオフェン-3,4-カルボン酸(アルドリッヒから購入した)のスラリーを11.0 mLのクロロトリメチルシランと室温で処理した。添加の完了後、反応混合物を室温で1時間、次いで65で1日間攪拌し、0において水で急冷し、エーテルで抽出した。組み合わされた有機相を炭酸ナトリウムの飽和水溶液、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮し、真空中で蒸留し、7.86 g(95%)の99.6%GC純度の標題の化合物(沸点(bp)113/1 mmHg;無色の油)を与えた。

【0039】

ジ-イソブチル チオフェン-2,3-ジカルボキシレート

チオフェン-2,3-カルボン酸: 88.0 mLの10%NaOH水溶液中の25.0 gの3-メチル-2-チオフェン-カルボン酸(アルドリッヒから購入した)の溶液を62.6 gの過マンガン酸カリウムと室温で処理した。反応混合物を50で3日間攪拌し、次いで希釈された硫酸で注意深く酸性化し、ピロ亜硫酸ナトリウムで処理し、反応中に形成された全てのマグネシウムジオキサイドを溶解させた。次いで、その混合物を塩化ナトリウムで飽和させ、エチルアセテートで抽出した。組み合わされた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。このようにして得られた結晶質の生成物をクロロホルムで粉碎し、濾過し、次いで乾燥させ、白色の結晶質の固体としての14.4 g(48%)の純粋なチオフェン-2,3-カルボン酸を与えた。

【0040】

ジ-イソブチル チオフェン-2,3-ジカルボキシレート: 82.0 mLの2-メチル-1-プロパノール中で機械的に攪拌された7.00 gのチオフェン-2,3-カルボン酸のスラリーを15.4 mLのクロロトリメチルシランと室温で処理した。添加の完了後、反応混合物を室温で1時間、次いで65で1日間攪拌し、0において水で急冷し、エーテルで抽出した。組み合わされた有機相を炭酸ナトリウムの飽和水溶液、ブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮し、真空中で蒸留し、10.5 g(91%)の99.9%GC純度の標題の化合物(沸点(bp)111/1

10

20

30

40

50

mmHg；無色の油)を与えた。

【0041】

プロピレン重合：一般手法

4リットルのオートクレーブを70℃で1時間、窒素気流でバージし、次いで30℃でプロピレン気流下、800mgのAlEt₃、79.8gのジシクロペンチルジメトキシシランおよび10mgの固体触媒成分を含む75mLの無水ヘキサンを充填した。オートクレーブを閉じた。その後、1.5NLの水素をオートクレーブに加え、次いで攪拌下で1.2kgの液体プロピレンを供給した。その温度を5分間で70℃に上げ、この温度で2時間重合を行った。未反応のプロピレンを除去した。得られたポリマーを回収し、真空中、70℃で3時間乾燥させ、秤量し、次いで25℃においてo-キシレンで分画し、キシレン不溶画分の量(X.I.)を決定した。 10

【0042】

X.I.の測定

2.5gのポリマーを攪拌下、135℃で30分間、250mLのo-キシレンに溶解した。次いで、その溶液を25℃に冷却し、30分後、不溶ポリマー画分を濾過した。得られた溶液を窒素気流中で蒸発させ、残渣を乾燥させ、秤量して、可溶ポリマーのペーセントおよびその差によってキシレン不溶画分(%)を決定した。

【0043】

実施例

実施例1～3および比較例4

20

固体触媒成分の製造

窒素でバージした500mLの4つ口フラスコに、0℃で250mLのTiCl₄を導入した。攪拌と同時に、10.0gの微小な回転楕円体(microspheroidal)のMgCl₂・2.8C₂H₅OH(米国特許第4,399,054号の実施例2に記載された方法で、但し10,000の代わりに3,000rpmでの操作により製造された)および7.4ミリモルのチオフェン誘導体を加えた。その温度を100℃まで上げ、120分間維持した。次いで、攪拌を中止し、固体生成物を沈降させ、上澄みを吸い上げた。

【0044】

250mLの別のTiCl₄を加えた。その混合物120℃で60分間反応させ、次いで上澄みを吸い上げた。固体を60℃において無水ヘキサンで6回(6×100mL)洗浄した。最後に固体を真空中で乾燥させ、分析した。チオフェン誘導体の種類と量(重量%)および固体触媒成分中に含まれるTiの量(重量%)を表1に報告し、重合結果を表2に報告する。 30

【0045】

【表1】

実施例	チオフェン誘導体	Ti	
		種類	重量%
1	ジイソブチルチオフェン-3,4-ジカルボキシレート	18.5	3.3
2	ジイソブチルチオフェン-2,3-ジカルボキシレート	13.9	2.9
3	ジイソブチル5-メチルチオフェン-2,3-ジカルボキシレート	16.6	2.6
比較4	ジエチルチオフェン3,4-ジカルボキシレート	19.6	4.0

【0046】

40

【表2】

実施例	収率 kgPP/g触媒	X. I. 重量%
1	41	98.3
2	30	97.5
3	48	97.5
比較4	11	96.4

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
(72)発明者 グレヴィヒ, ユリ
イタリア、アイ-44100 フェラーラ、コルソ ポルタ マーレ、8
(72)発明者 モリニ, ジャンピエロ
イタリア、アイ-35100 パドヴァ、ヴィア ジオット、36
(72)発明者 フスト, マリア
イタリア、アイ-44100 フェラーラ、ピー.ル ドネガニ、12、バセル ポリオレフィン
イタリア エス.ピー.エー.

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開昭59-117509 (JP, A)
特開平04-088003 (JP, A)
特開昭58-109506 (JP, A)
特開昭55-034202 (JP, A)
特開昭59-129205 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60-4/70

CA/REGISTRY(STN)